

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-310626

(43)公開日 平成11年(1999)11月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 G 59/40  
59/18  
C 0 8 L 51/04  
63/00  
71/02

識別記号

F I  
C 0 8 G 59/40  
59/18  
C 0 8 L 51/04  
63/00  
71/02

C

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-62090  
(22)出願日 平成10年(1998)2月26日  
(31)優先権主張番号 特願平10-58861  
(32)優先日 平10(1998)2月24日  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004178  
ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(71)出願人 592109732  
日本特殊コーティング株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(72)発明者 山村 哲也  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(72)発明者 竹内 章  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光硬化性液状樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】機械的特性の経時的变化や経時的変形量(反り)が少なく、機械的強度、特に耐衝撃性、耐折り曲げ性等の韌性に優れ、寸法精度が高く、耐熱性にも優れた、機械部品の試作品などの立体形状物として好適な硬化物を造形できる光硬化性液状樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A)カチオン重合性有機化合物、(B)カチオン性光重合開始剤、(C)エチレン性不飽和モノマー、(D)ラジカル性光重合開始剤、(E)1分子中に1個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオール化合物、(F)特定粒径のエラストマー粒子を含有してなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カチオン重合性有機化合物、(B) カチオン性光重合開始剤、(C) エチレン性不飽和モノマー、(D) ラジカル性光重合開始剤、(E) 1分子中に1個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオール化合物、および(F) 平均粒子径10nm～700nmのエラストマー粒子、を含有することを特徴とする光硬化性液状樹脂組成物。

【請求項2】 全組成物に対し、(A) 成分の含有量が20～85重量%、(C) 成分の含有量が5～45重量%、(E) 成分の含有量が5～35重量%、(F) 成分の含有量が1～35重量%、であることを特徴とする請求項1に記載の光硬化性液状樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光硬化性に優れ、かつ硬化物の力学的強度に優れた液状硬化性樹脂組成物に関し、プラスチック、各種フィルム、木材、陶磁器、ガラス、通信用石英ファイバー、紙、金属、飲料用缶、繊維等の被覆材料、光学的立体造形用樹脂、半導体用封止剤、半導体用接着剤、アンダーフィル剤、光学用接着剤、印刷板材料等として好適な光硬化性樹脂組成物に関する。これらのうち特に光学的立体造形用樹脂として用いた場合、レーザーや紫外線ランプ等の各種光源に対して優れた光硬化性を示し、かつ硬化後の立体形状物が耐衝撃性および耐折り曲げ性に優れた光硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、光硬化性の液状物質（液状樹脂組成物）に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、当該硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物を形成する光学的立体造形法が提案されている（特開昭60-247515号公報、特開昭62-35966号公報、特開昭62-101408号公報、特開平5-24119号公報参照）。この光学的立体造形法の代表的な例を説明すると、容器内に収容された光硬化性樹脂組成物の液面に、紫外線レーザなどの光を選択的に照射することにより、所定のパターンを有する硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の光硬化性樹脂組成物を供給し、その液面に選択的に光を照射することにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成する。そして、光が照射されるパターンを変化させながらあるいは変化させずに上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物が形成される。この光学的立体造形法は、目的とする立体形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができるために注目されている。

## 【0003】 従来、光学的立体造形法に使用される光硬

化性樹脂組成物としては、下記〔イ〕～〔ハ〕のような樹脂組成物が紹介されている。

〔イ〕 ウレタン（メタ）アクリレート、オリゴエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、チオールおよびエン化合物、感光性ポリイミドなどのラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物（例えば特開平1-204915号公報、特開平2-208305号公報、特開平3-160013号公報参照）。

10 〔ロ〕 エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などのカチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物（例えば特開平1-213304号公報参照）。

〔ハ〕 ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物とを含有する樹脂組成物（例えば特開平2-28261号公報、特開平2-75618号公報、特開平6-228413号公報参照）。

20 〔0004〕 しかし、このような立体造形法に使用される光硬化性樹脂組成物には、効率的な光造形を行なう観点から、粘度が低くて直ちに平滑な液面を形成することができるとともに、光照射によって迅速に硬化するものであることが要求される。また、当該光硬化性樹脂組成物には、立体形状物を構成する硬化物を膨潤させるものでないこと、光硬化時の硬化収縮に起因する反り、引け、張出部の持ち上がりなどの変形量が小さいことが要求される。さらに、光学的立体造形法により得られる立体形状物は、デザインを検討するためのモデル、機械部品の試作品などとして用いられるが、特に機械部品の試作品として用いる立体形状物には、設計図に忠実な微細30 加工が高い精度で施されていること、使用条件に耐え得る十分な機械的強度や耐熱性を有していることなどが要求される。またさらにこうした機械的特性が経時的に変化せず安定していることが肝要である。

30 〔0005〕 しかしながら、従来公知の樹脂組成物は上記の要求に応え得るものではなく、当該樹脂組成物を光造形して得られる立体形状物には、硬化収縮に起因する残留ひずみのために、当該立体形状物が経時的に変形（反り、引け、張出部の持ち上がり）するという問題があった。特に上記〔イ〕で示した、ウレタン（メタ）アクリレート、オリゴエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、チオールおよびエン化合物、感光性ポリイミドなどのラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を光硬化性樹脂として用いた場合には、得られる立体形状物はその機械的特性には比較的優れているにも関わらず、成形精度や造形形状の経時的安定性という点で十分では無く改善の余地があることは既に指摘されているところである（成形加工誌 第9巻第5号 330ページ～335ページ 1997年）。成形精度の向上を目指す方法として、樹脂組成物にコア40 シェルポリマーからなる粒子（特開平3-114733

号公報参照) や光硬化性樹脂と異なる屈折率を有する偏光物質からなる粒子(特開平3-103415号公報参照)を配合させることによって、光硬化性樹脂中での光の散乱を制御し、光の樹脂中への到達深さを制御する方法等が提案されてきたが、十分に満足のできる成形精度が得られたとは言い難いのが現状である。

【0006】また、上記〔ロ〕で示される、エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などのカチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を光硬化性樹脂に用いた場合には硬化性が十分ではなく、造形が効率的に行えないといった問題点を有していた。また造形で得られた立体形状の成形精度は比較的良好ではあるが、得られた立体形状物の機械的特性が、その使用環境(温度・湿度)により経時に低下するために、長期間にわたって機械的強度が要求される条件下で使用することができないという問題も有していた。さらに立体形状物の機械的強度、特に韌性(耐衝撃性、耐折り曲げ性等)が十分ではなく、機能部品を造形した際に、実使用に耐えないと言った点が指摘されていた。

【0007】こうした点に鑑み上記〔ハ〕に示すようなラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物とを含有する樹脂組成物が提案されてきたが、硬化性という観点では改善は見られるものの、立体形状物の機械的特性、特に韌性という点では未だ実用に耐え得るものは得られていない。立体形状物の機械的特性、特に韌性を改善する方法として、光硬化性樹脂にこの光硬化性樹脂と比重差が0.2未満である微粒子を配合することが提案(特開平2-145616号公報参照)されているが、こうした方法によって韌性の改善は認められるものの、立体形状物を機能部品として実使用に供した場合に、特に繰り返しの折り曲げ変形に弱いという欠点は克服されておらず、更なる改善が要求されていた。

### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、新規な光硬化性液状樹脂組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、機械的強度および寸法精度などが高く、機械部品の試作品などとしても好適な立体形状物を造形することのできる光学的立体造形用光硬化性液状樹脂組成物を提供することにある。本発明の第3の目的は、得られた立体形状物の形状の経時的変形が小さい立体形状物を造形することができる光学的立体造形用光硬化性液状樹脂組成物を提供することにある。本発明の第4の目的は、機械的特性の経時的変化の小さい立体形状物を造形することができる光学的立体造形用光硬化性液状樹脂組成物を提供することにある。本発明の第5の目的は機械的特性、特に耐衝撃性を始めとする韌性に優れた光学的立体造形用光硬化性液状樹脂組成物を

提供することにある。本発明の第6の目的は耐折り曲げ性に優れた光学的立体造形用光硬化性液状樹脂組成物を提供することにある。

### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の光硬化性液状樹脂組成物は、(A) カチオン重合性有機化合物、(B) カチオン性光重合開始剤、(C) エチレン性不飽和モノマー、(D) ラジカル性光重合開始剤、(E) 1分子中に1個以上の水酸基を有するポリエーテルポリオール化合物、および(F) 平均粒子径10nm~700nmのエラストマー粒子、を含有することを特徴とするものである。

### 【0010】

【発明の実施の形態】<(A) カチオン重合性有機化合物>本発明の光硬化性樹脂組成物を構成する(A) カチオン重合性有機化合物(以下「(A) 成分」ともいう。)は、カチオン性光重合開始剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす有機化合物であり、例えばエポキシ化合物、オキセタン化合物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物などを挙げることができる。

【0011】(A) 成分として使用することのできるエポキシ化合物としては、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロー-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジクロペンタジエンエポキサイド、エチレンクリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポ

50 キシヘキサヒドロフル酸ジオクチル、エポキシヘキサ

ヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油；エポキシステアリン酸ブチル；エポキシステアリン酸オクチル；エポキシ化アマニ油；エポキシ化ポリブタジエンなどを例示することができる。

【0012】(A)成分として使用することのできる他のカチオン重合性有機化合物としては、トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ジクロロメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、ビス(3-エチル-3-メチルオキシ)ブタンなどのオキセタン類；テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランなどのオキソラン類；トリオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 6-トリフォキサンシクロオクタンなどの環状アセタール類； $\beta$ -ブロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどの環状ラクトン類；エチレンスルフィド、1, 2-ブロピレンスルフィド、チオエピクロロヒドリンなどのチラン類；3, 3-ジメチルチエタンなどのチエタン類；エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどのビニルエーテル類；エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル類；ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンなどのエチレン性不飽和化合物類；上記の各化合物の誘導体などを例示することができる。

【0013】これらのカチオン重合性有機化合物のうち、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオベンチルグリコ-

ルジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

【0014】また、(A)成分として特に好ましいカチオン重合性有機化合物は、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートなど、1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物であり、このエポキシ化合物が(A)成分中に50重量%以上の割合で含有されている場合には、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が大きくなつて造形時間の短縮化を図ることができると共に、硬化収縮率が小さくなつて立体形状物の経時的変形を抑制することができる。

【0015】(A)成分として好適に使用できるカチオン重合性有機化合物の市販品としてはUVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216(以上、ユニオンカーバイド社製)、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、セロキサイド2000、セロキサイド3000、グリシドール、AO EX24、サイクロマーA200、サイクロマーM100、エポリードGT-300、エポリードGT-301、エポリードGT-302、エポリードGT-400、エポリード401、エポリード403(以上、ダイセル化学工業(株)製)、エピコート828、エピコート812、エピコート1031、エピコート872、エピコートCT508(以上、油化シェル(株)製)、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2200、KRM-2720、KRM-2750(以上、旭電化工業(株)製)、Rapi-Cure DVE-3、CHVE、PEPC(以上、ISP社製)、VECTOMER 2010、2020、4010、4020(以上、アライドシグナル社製)などを挙げることができる。上記のカチオン重合性化合物は、1種単独で、または2種以上組み合させて(A)成分を構成することができる。

【0016】本発明の光硬化性樹脂組成物における(A)成分の含有割合は、通常20~85重量%であり、好ましくは30~80重量%、更に好ましくは40~75重量%である。(A)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物による立体形状物の寸法精度が低下すると共に、当該立体形状物の経時的変形が生じやすくなる。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下して造形効率の低下を招く。

【0017】<(B)カチオン性光重合開始剤>本発明の光硬化性樹脂組成物を構成する(B)カチオン性光重

合開始剤〔以下「(B) 成分」ともいう。〕は、光などのエネルギー線を受けることによって、前記(A)成分のカチオン重合を開始させる物質を放出することができる化合物である。ここで、光などのエネルギー線とは可視光、紫外光、赤外光、X線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線などを意味する。特に好ましい(B)成分の化合物として、下記一般式(1)：



〔式中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Clまたは $-N \equiv N$ であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdは各々0～3の整数であって、(a+b+c+d)はWの価数に等しい。Mはハロゲン化物錯体[MX<sub>n+m</sub>]の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coなどである。Xは、例えばF、Cl、Brなどのハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。〕で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。上記一般式(1)中におけるアニオン[MX<sub>n+m</sub>]の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロホスフェート(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)などが挙げられる。

【0018】また、一般式[MX<sub>n</sub>OH]<sup>-</sup>で表されるアニオンを有するオニウム塩を使用することができる。さらに、過塩素酸イオン(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、トリフルオロメタンスルфон酸イオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、フルオロスルфон酸イオン(FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、トルエンスルfonyl酸イオン、トリニトロベンゼンスルfonyl酸アニオン、トリニトロトルエンスルfonyl酸アニオンなどの他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。

【0019】このようなオニウム塩のうち、(B)成分として特に有効なオニウム塩は芳香族オニウム塩である。中でも、特開昭50-151996号公報、特開昭50-158680号公報などに記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号公報、特開昭52-30899号公報、特開昭56-55420号公報、特開昭55-125105号公報などに記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報などに記載のVA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭57-192429号公報などに記載のオキソスルホキニウム塩、特開昭49-17040号公報などに記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4,139,655号明細書に記載のチオビリリウム塩などが好ましい。ま

た、鉄/アレン錯体、アルミニウム錯体/光分解ケイ素化合物系開始剤なども挙げることができる。

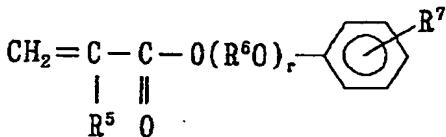
【0020】(B)成分として好適に使用できるカチオン性光重合開始剤の市販品としては、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990(以上、ユニオンカーバイド社製)、アデカオプトマー-SP-150、SP-151、SP-170、SP-171(以上、旭電化工業(株)製)、Irgacure 261(以上、チバスペシャルティケミカルズ(株)製)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達(株)製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012(以上、サートマー社製)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103(以上、みどり化学(株)製)、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T(以上、日本化薬(株)製)などを挙げることができる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、アデカオプトマー-SP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103は、これらを含有してなる樹脂組成物に高い光硬化感度を発現させることができることから特に好ましい。上記のカチオン性光重合開始剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて(B)成分を構成することができる。

【0021】本発明の光硬化性樹脂組成物における(B)成分の含有割合は、通常0.1～10重量%であり、好ましくは0.2～5重量%、更に好ましくは0.3～3重量%である。(B)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物を光学的立体造形法に供する場合に、適当な光透過性を得ることができず硬化深さの制御が困難となり、得られる立体形状物の造形精度が低下する傾向がある。

【0022】<(C)エチレン性不飽和モノマー>本発明の光硬化性樹脂組成物を構成する(C)エチレン性不飽和モノマー〔以下「(C)成分」ともいう。〕は、エチレン性不飽和結合(C=C)を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーを挙げることができる。

【0023】(C)成分として好適に使用できる単官能性モノマーとしては、例えばアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブロキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレ

ート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレンクリコール(メタ)アクリレート、*t*-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、*N*,*N*-ジメチル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブロモ\*

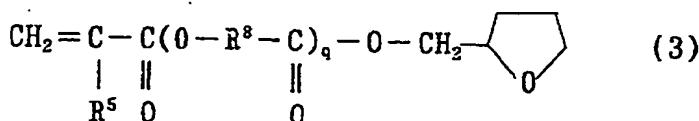


\*フェニル(メタ)アクリレート、2-トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、ビニルカプロラクタム、*N*-ビニルビロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブロビレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール(メタ)アクリレート、および下記一般式(2)～(4)で表される化合物を例示することができる。

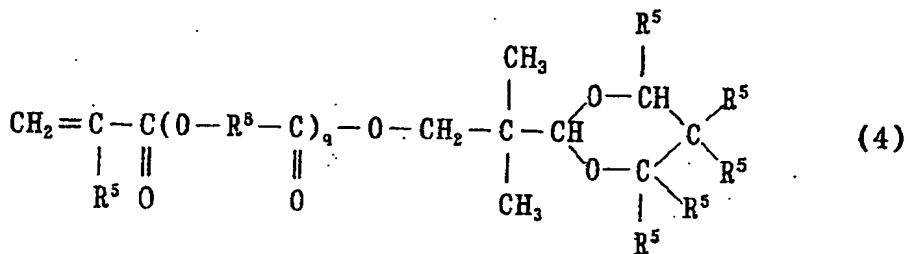
【0024】

【化1】

(2)



(3)



(4)

(上式中、 $\text{R}^5$ は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^6$ は炭素数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、 $\text{R}^7$ は水素原子または炭素数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、 $\text{R}^8$ は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示す。 $r$ は0～12、好ましくは1～8の整数であり、 $q$ は1～8、好ましくは1～4の整数である。)

【0025】これらの単官能性モノマーうち、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。これらの単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-12

50 10(以上、東亞合成(株)製)、KAYARAD T C-110S、R-564、R-128H(以上、日本化薬(株))、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F(以上、大阪有機化学工業(株)製)

などを挙げることができる。

【0026】(C)成分として好適に使用できる多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロベンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトルテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルテトラ(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性ジベンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性ジベンタエリスリトルベンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの(メタ)アクリレートなどを例示することができる。

【0027】これらの多官能性モノマーの市販品としては、例えばSA1002(以上、三菱化学(株)製)、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート700、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700(以上、大阪有機化学工業(株)製)、カヤラッドR-526、HDDA、NP GDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO

-303、TMPTA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205(以上、日本化薬(株)製)、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400(以上、東亞合成(株)製)、ライトアクリレートBP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A(以上、共栄社化学(株)製)、ニューフロンティアBPE-4、BR-42M、GX-8345(以上、第一工業製薬(株)製)、ASF-400(以上、新日鐵化学(株)製)、リボキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060(以上、昭和高分子(株)製)、NKエステルA-BPE-4(以上、新中村化学工業(株)製)などを挙げることができる。

【0028】上記の単官能モノマーおよび多官能モノマーは、各々1種単独でまたは2種以上組み合わせるか、あるいは単官能モノマーの少なくとも1種と多官能モノマーの少なくとも1種とを組み合させて(C)成分を構成することができるが、(C)成分中には3官能以上、即ち1分子中に3個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーが60重量%以上の割合で含有されていることが好ましい。この3官能以上の多官能モノマーのさらに好ましい含有割合は70重量%以上であり、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは100重量%である。3官能以上の多官能モノマーの含有割合が60重量%未満であると、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下すると共に、造形される立体形状物の経時的変形が生じやすくなることがある。

【0029】かかる3官能以上の多官能モノマーとしては、上記に例示されたトリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ペンタ(メタ)アクリレート化合物、ヘキサ(メタ)アクリレート化合物の中から選択することができ、これらのうち、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルベンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0030】本発明の光硬化性樹脂組成物における(C)成分の含有割合は、通常5~45重量%であり、好ましくは7~35重量%、更に好ましくは10~25重量%である。(C)成分の含有割合が過小である場

合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物が光硬化により収縮しやすいものとなり、また、得られる立体形状物について、耐熱性、耐湿性などが低下する傾向がある。

【0031】<(D) ラジカル性光重合開始剤>本発明の光硬化性樹脂組成物を構成する(D) ラジカル性光重合開始剤〔以下「(D) 成分」ともいう。〕は、光などのエネルギー線を受けることにより分解し、発生するラジカルによって(C) 成分のラジカル重合反応を開始させる化合物である。

【0032】(D) 成分として使用することのできるラジカル性光重合開始剤の具体例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オノン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-2-オノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オノン、トリフェニルアミン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルfosフィンオキサイド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルバーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、およびBTTBとキサンテン、チオキサンテン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせなどを挙げることができる。これらのうち、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オノンなどが特に好ましい。上記のラジカル性光重合開始剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて(D) 成分を構成することができる。

【0033】本発明の光硬化性樹脂組成物における(D) 成分の含有割合は、通常0.01~10重量%であり、好ましくは0.1~8重量%である。(D) 成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物のラジカル重合反応速度(硬化速度)が低くなつて造形

に時間を要したり、解像度が低下したりする傾向がある。一方、(D) 成分の含有割合が過大である場合には、過剰量の重合開始剤が樹脂組成物の硬化特性をかえつて低下させたり、立体形状物の耐湿性や耐熱性に悪影響を及ぼすことがある。

【0034】<(E) ポリエーテルポリオール>本発明の光硬化性樹脂組成物を構成する(E) ポリエーテルポリオール〔以下「(E) 成分」ともいう。〕は、樹脂組成物の光硬化性、光造形により得られる立体形状物の形状安定性(経時的変形の抑制性能)および形状安定性

(機械的特性の経時的变化の抑制性能)を発現させるために含有される必須成分である。(E) 成分として使用されるポリエーテルポリオールは、好ましくは1分子中に3個以上、さらに好ましくは1分子中に3~6個の水酸基を有するものである。1分子中に有する水酸基の数が3個未満のポリエーテルポリオール(ポリエーテルジオール)を使用すると、光硬化性の向上効果が十分ではなく、また、得られる立体形状物の機械的特性、特に弾性率が低下する傾向がある。一方、1分子中に6個を超えるポリエーテルポリオールを含有させる場合には、得られる立体形状物の伸びが低下する傾向が見られるとともに耐湿性に問題を生じる傾向がある。

【0035】かかる(E) 成分としては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ベンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、クオドロールなどの3価以上の多価アルコールを、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオールを挙げることができ、具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、EO変性ベンタエリスリトール、PO変性ベンタエリスリトール、テトラヒドロフラン変性ベンタエリスリトール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性スクロース、EO変性クオドロールなどを例示することができ、これらのうち、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、PO変性グリセリン、PO変性ソルビトールが好ましい。

【0036】(E) 成分として使用するポリエーテルポリオールの分子量は、100~2,000であることが好ましく、更に好ましくは160~1,000とされる。分子量が過小なポリエーテルポリオールを(E) 成分として使用すると、得られる樹脂組成物によっては、形状安定性および物性安定性を有する立体形状物を得ることが困難となることがある。一方、分子量が過大なポリエーテルポリオールを(E) 成分として使用すると、得られる樹脂組成物の粘度が過大となり、光造形により

得られる立体形状物の弾性率が低下する恐れがある。

【0037】(E)成分として使用できるポリエーテルポリオールの市販品としては、サンニックスTP-400、サンニックスGP-600、サンニックスGP-1000、サンニックスSP-750、サンニックスGP-250、サンニックスGP-400、サンニックスGP-600(以上、三洋化成(株)製)、TMP-3Glycol、PNT-4Glycol、EDA-P-4、EDA-P-8(以上、日本乳化剤(株)製)、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-450、SP-600、SC-800(以上、旭電化工業(株)製)などを挙げることができる。上記のポリエーテルポリオールは、1種単独で、または2種以上組み合わせて(E)成分を構成することができる。

【0038】本発明の光硬化性樹脂組成物における(E)成分の含有割合は、通常5~35重量%であり、好ましくは7~30重量%、特に好ましくは10~25重量%である。(E)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性の向上効果を十分に図ることができず、また、当該樹脂組成物によっては形状安定性および物性安定性の良好な立体形状物を得ることができない。一方、(E)成分の含有割合が過大である場合にも、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、光造形により得られる立体形状物の弾性率が低下する傾向がある。

【0039】<(F)平均粒子径10nm~700nmのエラストマー粒子>本発明の光硬化性樹脂組成物を構成する(F)平均粒子径が10nm~700nmであるエラストマー粒子〔以下「(F)成分」ともいう。〕は、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/α-オレフィン系共重合体、エチレン/α-オレフィン/ポリエン共重合体、アクリルゴム、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンプロック共重合体、スチレン/イソブレンプロック共重合体などのエラストマー粒子を挙げることができ、またこれらエラストマー粒子を、メチルメタアクリレートポリマー、メチルメタアクリレート/グリシジルメタアクリレート共重合体などで被覆したコア/シェル型の粒子を挙げることができる。エラストマー粒子は架橋構造を取っていてもよく、通常用いられている手段によって架橋することができる。この場合使用される架橋剤としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルマレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタアクリル酸アリルなどが挙げられる。

【0040】(F)成分として好適に使用できるエラス

トマー粒子としては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/α-オレフィン系共重合体、エチレン/α-オレフィン/ポリエン共重合体、アクリルゴム、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンプロック共重合体、スチレン/イソブレンプロック共重合体をベース成分とするエラストマー粒子を例示することができる。

10 【0041】またさらに、コア/シェル型の粒子としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/α-オレフィン系共重合体、エチレン/α-オレフィン/ポリエン共重合体、アクリルゴム、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンプロック共重合体、スチレン/イソブレンプロック共重合体などを部分架橋したコアに、メチルメタアクリレートポリマーで被覆したエラストマー粒子、メチルメタアクリレート/グリシジルメタアクリレート共重合体で被覆した粒子などを例示することができる。なお、コア/シェル型粒子の場合、コアの半径とシェルの厚みの比は通常1/2~1000/1、好ましくは1/1~200/1である(例えはコア半径350nm、シェルの厚み10nmでは、35/1)。

【0042】これら、エラストマー粒子の内、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、ブタジエン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/ブタジエンプロック共重合体などを部分架橋したコアに、メチルメタアクリレートポリマーで被覆したエラストマー粒子、メチルメタアクリレート/グリシジルメタアクリレート共重合体で被覆した粒子が特に好ましい。これらのエラストマー粒子は通常用いられている方法で作製することができ、例えば、乳化重合法が挙げられる。この乳化重合法としては、例えば単量体成分を全量一括して仕込み重合する方法、単量体成分の一部を重合した後、残部を連続的または断続的に添加する方法、単量体成分を重合の始めから連続的に添加する方法、あるいはシード粒子を用いる方法などを採用することができる。

【0043】こうして得られるエラストマー粒子の平均粒子径は10nm~700nmである。10nm未満では得られる立体形状物の耐衝撃性が低下したり、樹脂液の粘度が上昇し、立体形状物の生産性や造形精度に影響を及ぼし、一方、700nmを超えると、十分に表面平滑な立体形状物が得られなかったり、造形精度が低下する。上記のようなコア/シェル型エラストマー粒子の市販品としては、例えば、レジナスボンドRKB(レジナス化成(株)製)、テクノMBS-61、MBS-69

(以上、テクノポリマー(株)製)等を挙げることができる。これら(F)成分のエラストマー粒子は単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

【0044】本発明の光硬化性樹脂組成物における(F)成分の含有割合は、通常1~35重量%であり、好ましくは3~30重量%、特に好ましくは5~20重量%である。(F)成分の含有割合が過小である場合には、耐衝撃性が低下し、一方、この含有割合が過大である場合には、得られる立体形状物の造形精度が低下する傾向がある。

【0045】<任意成分>本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、上記必須成分[(A)成分~(F)成分]以外の任意成分として、光増感剤(重合促進剤)、反応性希釈剤などを含めさせることができる。光増感剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン系化合物;チオキサントン、チオキサントンの誘導体、アントラキノン、アントラキノンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテルなどが、また反応性希釈剤としては、ビニルエーテル類、ビニルスルフィド類、ビニルウレタン類、ウレタンアクリレート類、ビニルウレア類などが挙げられる。

【0046】また本発明の光造形用光硬化性樹脂組成物には、本発明の目的、効果を損なわない範囲において、他の任意成分として各種の添加剤が含有されていてもよい。かかる添加剤としては、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコーン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーあるいはオリゴマー;フェノチアジン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールなどの重合禁止剤;重合開始助剤;レベリング剤;濡れ性改良剤;界面活性剤;可塑剤;紫外線吸収剤;シランカップリング剤;無機充填剤;顔料;染料などを挙げることができる。本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記(A)成分~(F)成分、および必要ならば上記任意成分を均一に混合することによって製造することができる。このようにして得られる光硬化性樹脂組成物の粘度(25°C)は、50~2,000cpsであることが好ましく、更に好ましくは70~1,500cpsである。

【0047】<光学的立体造形法>以上のようにして得られる本発明の光硬化性液状樹脂組成物は、光学的立体造形法における光硬化性液状樹脂物質として好適に使用される。すなわち、本発明の光硬化性樹脂組成物に対して、可視光、紫外光、赤外光等の光を選択的に照射して

硬化に必要なエネルギーを供給する光学的立体造形法により、所望の形状の立体形状物を製造することができる。

【0048】光硬化性樹脂組成物に光を選択的に照射する手段としては、特に制限されるものではなく、種々の手段を採用することができる。例えば、レーザ光、あるいはレンズ、ミラーなどを用いて得られた収束光等を走査させながら組成物に照射する手段、所定のパターンの光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を組成物に照射する手段、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光を組成物に照射する手段等を採用することができる。また、マスクを用いる手段においては、マスクとして、液晶表示装置と同様の原理により、所定のパターンに従って、光透過領域と光不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成するものを用いることができる。以上において、目的とする立体形状物が微細な部分を有するものまたは高い寸法精度が要求されるものである場合には、組成物に選択的に光を照射する手段として、スポット径の小さいレーザー光を走査する手段を採用することができる。なお、容器内に収容されている樹脂組成物における光の照射面(例えば収束光の走査平面)は、当該樹脂組成物の液面、透光性容器の器壁との接触面の何れであってもよい。樹脂組成物の液面または器壁との接触面を光の照射面とする場合には、容器の外部から直接または器壁を介して光を照射することができる。

【0049】前記の光学的立体造形法においては、通常、樹脂組成物の特定部分を硬化させた後、光の照射位置(照射面)を、既硬化部分から未硬化部分に連続的にまたは段階的に移動させることにより、硬化部分を積層させて所望の立体形状とする。ここで、照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば光源、樹脂組成物の収容容器、樹脂組成物の既硬化部分の何れかを移動させたり当該容器に樹脂組成物を追加供給するなどの方法を挙げることができる。前記の光学的立体造形法の代表的な一例を説明すると、収容容器内において昇降自在に設けられた支持ステージを樹脂組成物の液面から微小量降下(沈降)させることにより、当該支持ステージ上に樹脂組成物を供給してその薄層(1)を形成する。次いで、この薄層(1)に対して選択的に光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層(1)を形成する。次いで、この硬化樹脂層(1)上に光硬化性樹脂組成物を供給してその薄層(2)を形成し、この薄層(2)に対して選択的に光照射することにより、前記硬化樹脂層(1)上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層(2)を形成する。そして、光照射されるパターンを変化させながら或いは変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層(n)が一体的に積層されてなる立体形状物が造形

される。

【0050】このようにして得られる立体形状物を収容容器から取り出し、その表面に残存する未反応の樹脂組成物を除去した後、必要に応じて洗浄する。ここで、洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類に代表されるアルコール系有機溶剤；アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどに代表されるケトン系有機溶剤；テルペン類に代表される脂肪族系有機溶剤；低粘度の熱硬化性樹脂および光硬化性樹脂を挙げることができる。なお、表面平滑性の良好な立体形状物を製造する場合には、前記熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂を使用して洗浄することが好ましく、この場合には、洗浄に使用した硬化性樹脂の種類に応じて、熱照射または光照射によるポストキュアを行う必要がある。なお、ポストキュアは、表面の樹脂を硬化させるだけでなく、立体形状物の内部に残存することのある未反応の樹脂組成物をも硬化させることができるので、有機溶剤により洗浄した場合にもポストキュアを行うことが好ましい。

【0051】このようにして得られる立体形状物は、機械的強度および寸法精度などが高く、耐熱性にも優れている。また、当該立体形状物は、形状安定性および物性安定性に優れ、機械部品の試作品などとして用いた場合に優れた耐衝撃性と耐折り曲げ性を示し、好適に使用することができる。さらに、立体形状物の表面強度および耐熱性を向上させるためには、洗浄処理を施した後に、熱硬化性または光硬化性のハードコート材を使用することが好ましい。かかるハードコート材としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などからなる有機コート材、あるいは無機ハードコートを使用することができ、これらのハードコート材は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0052】有用性

本発明の組成物は上述したように光学的立体造形用として有用であるほか、硬化物が力学的強度に優れているなどのため、プラスチック、各種フィルム、木材、陶磁器、ガラス、通信用石英ファイバー、紙、金属、飲料用缶、繊維等の被覆材料、光学的立体造形用樹脂、半導体用封止剤、半導体用接着剤、アンダーフィル剤、光学用接着剤、印刷板材料等として有用である。

#### 【0053】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

表1に示す配合処方に従って、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート「UVR-6110」(ユニオンカーバイド社製)30重量部と、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート「UVR-6199」(ユニオンカーバイド社製)5重量部と、1,6-ヘキ

10 サンジオールジグリシジルエーテル「エボライト1600」(共栄社化学(株)製)3重量部と、トリアリルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート「UVI-6974」(ユニオンカーバイド社製)2重量部と、トリメチロールプロパントリアクリレート「ビスコート295」(大阪有機化学工業(株)製)25重量部と、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン「イルガキュア184」(チバスペシャルティケミカルズ(株)製)4重量部と、PO変性グリセリン「サンニックスG P-400」(三洋化成工業(株)製)15重量部と、  
20 コアに部分架橋スチレン/ブタジエン共重合体、シェルにメタクリル酸メチル/グリジルメタクリレートを持つ平均粒子径50nmのエラストマー粒子(レジナス化成(株)製レジナスボンドRKB)16重量部とを攪拌容器内に仕込み、60°Cで3時間攪拌することにより、液状組成物(本発明の樹脂組成物)を製造した。得られた液状組成物についてB型粘度計により粘度(25°C)を測定したところ、820cpsであった。

#### 実施例2~7

表1に示す配合処方に従って、(A)~(F)成分を攪拌混合したこと以外は実施例1と同様にして液状組成物(本発明の光硬化性樹脂組成物)を製造した。得られた液状組成物の各々について、B型粘度計により測定された粘度(25°C)を表1に併せて示す。

#### 比較例1~3

表1に示す配合処方に従って、各構成成分を攪拌混合したこと以外は実施例1と同様にして液状組成物(比較用の光硬化性樹脂組成物)を製造した。得られた液状組成物の各々について、B型粘度計により測定された粘度(25°C)を表1に併せて示す。

#### 40 【0054】

【表1】

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
3,4-エボキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エボキシシクロヘキサンカルボキシレート (A成分) <sup>1)</sup>	30	30	30	25	27	25	27	38	-	43
ビス(3,4-エボキシシクロヘキシルメチル)アシペート (A成分) <sup>2)</sup>	5	10	25	30	35	30	25	25	-	25
1,6-ヘキサンジオールジクレジンカルボニル (A成分) <sup>3)</sup>	3	5	10	15	15	-	-	10	-	10
オヘキサンジカルボニルジカルボニル (A成分) <sup>4)</sup>	-	-	-	-	-	15	10	-	-	-
トリアリルスルホニウムキサフルオロアンモニート (B成分) <sup>5)</sup>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
トリメチロールフローリンソトリアクリレート (C成分) <sup>6)</sup>	25	22	13	11	7	11	13	13	35	-
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (D成分) <sup>7)</sup>	4	4	2	2	2	2	2	2	4	2
PO変性ケリセリン (E成分) <sup>8)</sup>	15	12	10	9	7	9	13	10	34	10
コアに部分架橋スレソフタジエン共重合体、シエルにメタクリル酸メチルケリシングルメタクリレートを持つ平均粒径50nmの粒子 (F成分) <sup>9)</sup>	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-
コアに部分架橋スレソフタジエン共重合体、シエルにメタクリル酸メチルケリシングルメタクリレートを持つ平均粒径200nmの粒子 (F成分) <sup>10)</sup>	16	15	8	6	5	-	-	-	25	8
コアに部分架橋スレソフタジエン共重合体、シエルにメタクリル酸メチルケリシングルメタクリレートを持つ平均粒径200nmの粒子 (F成分) <sup>10)</sup>	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-
粘度 (cps/25°C)	820	780	640	500	520	510	590	320	5500	720

## 【0055】(注)

- 1) 「UVR-6110」(ユニオンカーバイド社製)
- 2) 「UVI-6199」(ユニオンカーバイド社製)
- 3) 「エボライト1600」(共栄社化学(株)製)
- 4) 「エボライト1500NP」(共栄社化学(株)製)
- 5) 「UVI-6974」(ユニオンカーバイド社製)
- 6) 「ビスコート295」(大阪有機化学工業(株)製)
- 7) 「イルガキュア 184」(チバスペシャルティケミカルズ(株)製)
- 8) 「サンニックスGP-400」(三洋化成(株)製)
- 9) レジナス化成(株)製レジナスボンドRKB
- 10) 乳化重合法によって製造した粒子

表1に示したように、実施例1~7に係る組成物は、いずれも、光学的立体造形法に用いる樹脂組成物として好適な粘度を有するものであった。

【0056】<光硬化性樹脂組成物の評価>実施例1~7および比較例1~3により得られた光硬化性樹脂組成物の各々について、下記の評価方法に従って、Arレーザーによる硬化性の評価を行い、結果を表2に示した。また硬化物における弾性率およびその経時的变化、および硬化物の経時的変形量を下記の方法で測定し、結果を表2に示した。さらに硬化物のアイソット衝撃強度および耐折り曲げ性を下記に記載の方法で測定し、結果を表2に示した。

【0057】[Arレーザーによる硬化性の評価] Arイオンレーザー(波長351nm, 365nm)による照射用光源を搭載する光造形装置「ソリッドクリエー

ターJSC-2000」(ソニー(株)製)を使用し、照射面(液面)におけるレーザースポット径を200μmとし、レーザーパワーを100mWとし、走査速度を100mm/秒から1000mm/秒と変化させて、光硬化性樹脂組成物に対し選択的にレーザー光を照射して、樹脂組成物が硬化する最小エネルギー値を測定した。最小硬化エネルギーが小さいほど樹脂の硬化性が優れていると判断できる。上記実施例及び比較例で得られた樹脂組成物についてそれぞれ硬化性を測定し、優れている順に優・良・不可の序列を付けて評価した。

## 〔弾性率および弾性率の経時変化の測定〕

(1) 試験片の作製: アクリゲータを用い、ガラス板上に組成物を塗布することにより、厚みが200μmの塗布膜を形成し、メタルハライドランプを装備したコンベア硬化装置を用いて、当該塗布膜の表面に紫外線を照射(照射量0.5J/cm<sup>2</sup>)して、半硬化樹脂フィルムを作製した。次いで、ガラス板から半硬化樹脂フィルムを剥離し、離型紙に載せ、最初に紫外線を照射した面とは反対側の面からの紫外線を照射(照射量0.5J/cm<sup>2</sup>)して、硬化樹脂フィルムを作製した。このようにして作製された硬化樹脂フィルムを、下記の環境条件下に静置することにより2種類の試験片①、②を作製した。

試験片①: 温度23°C、相対湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置。

試験片②: 温度23°C、相対湿度50%の恒温恒湿室内に30日間静置。

(2) 測定: 温度23°C、相対湿度50%の恒温恒湿室内で、試験片①(初期値測定用)、試験片②(経時的変化測定用)の各々について、引張速度1mm/min、

標線間距離25mmの条件で弾性率を測定した。

【0058】〔経時的変形量〕

(1) 試験片の作製: ソリッドクリエーターJSC-2000を使用し、照射面(液面)におけるレーザーパワー100mW、各組成物において硬化深さが0.3mmとなる走査速度の条件で、光硬化性樹脂組成物に対し選択的にレーザー光を照射して硬化樹脂層(厚さ0.20mm)を形成する工程を繰り返すことにより、図1

(1)に示すような測定用モデル(以下「反りモデル」という。)を造形した。次いで、この反りモデルを光造形装置から取り出し、外表面に付着している樹脂組成物を拭き取り、さらに、テルペン系溶剤により余分な樹脂組成物を洗浄除去した。

(2) 測定: 図1(2)に示すように、得られた反りモデル10における脚部11の下端を水平台20に固定し、この水平台20から脚部12の下端までの距離〔持ち上がり量〕を反り量(初期値)として評価し、反り量の少ない順に優・良・不可とした。更に、この反りモデルを、温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内に30日間静置した後、上記と同様な方法で反り量を評価した。

【0059】〔衝撃強度の測定〕

(1) 試験片の作製: ソリッドクリエーターJSC-2000を使用し、照射面(液面)におけるレーザーパワー100mW、各組成物において硬化深さが0.3mmとなる走査速度の条件で、光硬化性樹脂組成物に対し選択的にレーザー光を照射して硬化樹脂層(厚さ0.20mm)を形成する工程を繰り返すことにより、JIS規格K7110に準じた試験片を造形した。

(2) 測定: このようにして作製した試験片を23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置したのち、JIS K7110に記載された方法に従って、アイソット衝撃強度を測定した。

【0060】〔耐折り曲げ試験〕

(1) 試験片の作製: アプリケータを用い、ガラス板上に組成物を塗布することにより、厚みが200μmの塗布膜を形成し、メタルハライドランプを装備したコンベア硬化装置を用いて、当該塗布膜の表面に紫外線を照射(照射量0.5J/cm<sup>2</sup>)して、半硬化樹脂フィルムを作製した。次いで、ガラス板から半硬化樹脂フィルムを剥離し、離型紙に載せ、最初に紫外線を照射した面とは反対側の面からの紫外線を照射(照射量0.5J/cm<sup>2</sup>)して、硬化樹脂フィルムを作製した。

(2) 測定: このようにして作製された硬化樹脂フィルムを、温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置したのち、MIT式屈曲試験器を用いて、1kgfの一定荷重をかけながら、折り曲げ回数60回/秒で、繰り返し折り曲げ試験を行い、試験片が折り曲げ位置で破断するまでの回数を測定した。折り曲げ位置で破断する回数が30回以上のものを合格とし、30回未満のものを不合格とした。

【0061】〔造形精度の評価〕立体形状物の造形性の評価は、各樹脂液から造形された立体形状物の寸法を測定し行った。

(1) 立体形状物の造形: ソリッドクリエーターJCS-2000により、下記の造形条件に従って、図2に示すような、H型の立体形状物を造形した。造形された立体形状物は、温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置することにより状態調整された。

〔造形条件〕経時的変形量の試験片作製の場合と同じ条件(液面におけるレーザー光強度: 100mW、走査速度: 各組成物において硬化深さが0.30mmとなる適正走査速度、形成する硬化樹脂層の厚み: 0.2mm)である。

(2) 立体形状物の寸法精度の測定: 上記のようにして得られた立体形状物において、図2のA、B、Cの距離を、0.01mmまで測定可能なノギスを使用して測定し、下記式(I)、(II)により距離AとB間、CとB間の寸法差を求めた。

$$\text{寸法差 } AB = (A - B) \quad (I)$$

$$\text{寸法差 } CB = (C - B) \quad (II)$$

尚、立体形状物の寸法精度の評価は次のとおりである。

30 ·寸法差AB、CBの絶対値の両方が0.1mm未満の場合

:寸法精度〔○〕

·寸法差AB、CBの絶対値の一方が0.1mm未満、他方が0.1mm以上0.2mm未満の場合

:寸法精度〔○〕

·寸法差AB、CBの絶対値の両方が0.1mm以上0.2mm未満の場合

:寸法精度〔△〕

40 ·寸法差AB、CBの絶対値がいずれかが0.2mm以上の場合もしくは形状物が得られない場合

:寸法精度〔×〕

【0062】

【表2】

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
硬化性	優	優	優	優	優	優	優	優	不可	不可
フジム弾性率 (直後)	158	160	180	175	180	175	180	190	—	190
(30日後)	154	156	178	170	175	170	174	184	—	182
造形精度	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
反りモデル (直後)	良	優	優	優	優	優	優	優	造形	造形
(30日後)	良	良	優	優	優	優	優	優	不可	不可
アイソ*ット衝撃強度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> )	5.2	5.1	4.6	4.8	4.7	4.6	4.8	3.2	造形不可	造形不可
耐折り曲げ性	合格	不合格	—	合格						

【0063】表2から明らかなように、実施例1～7に係る組成物による硬化物は、何れも造形精度が高く、弾性率が大きく、かつその経時安定性に優れていた。さらに、当該組成物による硬化物は、硬化収縮に起因する変形量(反り量)が小さく形状安定性に優れているものであった。またさらに当該組成物による硬化物は優れた耐衝撃性および耐折り曲げ性を示している。これに対して、(F)成分を用いない比較例1の組成物の硬化物は、耐衝撃性および耐折り曲げ性に劣り、(A)成分を用いない比較例2の組成物は硬化性に劣り、造形できず、また(C)成分を用いない比較例3の組成物の硬化物は粘度は適正であったが、造形できなかった。

#### 【0064】

【発明の効果】本発明の光硬化性樹脂組成物によれば、機械的特性の経時的变化や経時的変形量(反り)が少なく、しかも機械的強度および寸法精度などが高く、耐熱

性にも優れた硬化物を造形することができ、得られる硬化物は、特に耐衝撃性、耐折り曲げ性等の韌性に優れた、機械部品の試作品などの立体形状物として好適に使用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例で製造した光硬化性組成物の硬化物の経時的変形量の測定用モデルの形状および測定方法の概略を示す説明図である。

【図2】実施例および比較例で製造した光硬化性組成物の硬化物の造形(寸法)精度の測定用モデルの概略図である。

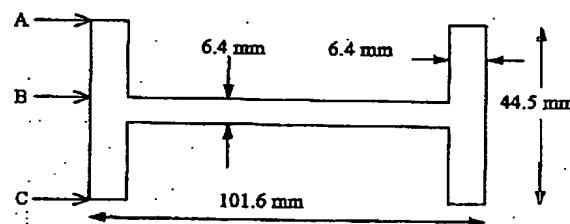
#### 【符号の説明】

10 反りモデル

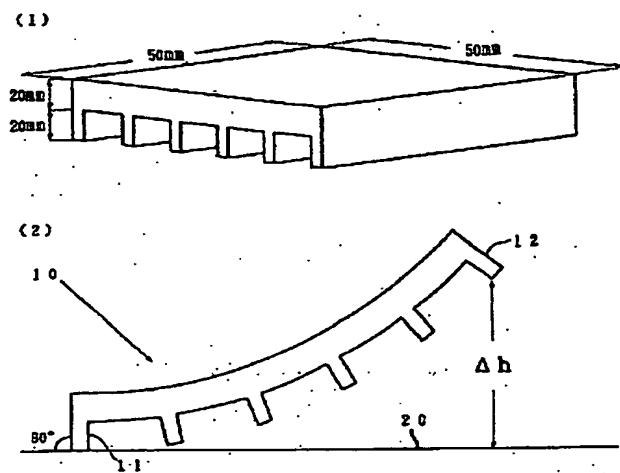
11, 12 脚部

20 水平台

【図2】



【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
 G 03 F 7/027 5 0 2  
 7/033  
 7/038 5 0 3  
 // B 29 C 35/08  
 67/00

(72)発明者 渡邊 肇  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
 エスアール株式会社内

F I  
 G 03 F 7/027 5 0 2  
 7/033  
 7/038 5 0 3  
 B 29 C 35/08  
 67/00

(72)発明者 宇加地 孝志  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
 エスアール株式会社内